

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-069313

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/00
C07F 9/6574
C08K 5/5313
C09K 21/12

(21)Application number : 2000-265770

(22)Date of filing : 01.09.2000

(71)Applicant : SANKO CHEM CO LTD

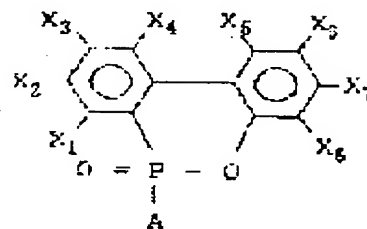
(72)Inventor : IKEMOTO KENICHI
TAKAGUCHI MASAYUKI
SUMITOMO HIROSHI

(54) STABLE FLAME-RETARDED SYNTHETIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable flame-retarded synthetic resin composition giving a molded article having excellent stability, flame-retardance, transparency and electric properties.

SOLUTION: The stable flame-retarded synthetic resin composition contains an organic phosphorus compound expressed by general formula

(1) (X1 to X8 are each H, an alkyl or the like; and A is H, dihydroxyphenyl, dihydroxynaphthyl or the like) and has a organic acid compound content of $\leq 0.2\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

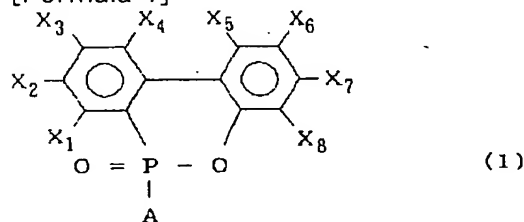
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (1)

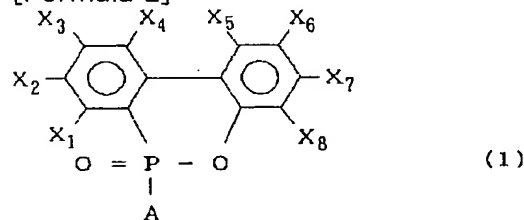
[Formula 1]



That X1 thru/or X8 are the same, the dihydroxy phenyl group by which it is different from each other, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, or an aralkyl radical is expressed, and A may be permuted by a hydrogen atom or the alkyl group, the cycloalkyl radical, the aryl group, or the aralkyl radical, or a dihydroxy naphthyl group is expressed with [general formula (1).] The stability fire retardancy synthetic-resin constituent characterized by the organic-acid compound content in this synthetic-resin constituent being 0.2% or less in the stability fire retardancy synthetic-resin constituent which comes out and contains the organic **** compound shown.

[Claim 2] General formula (1)

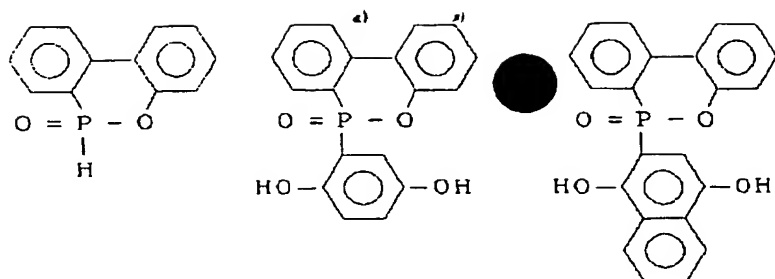
[Formula 2]



That X1 thru/or X8 are the same, the dihydroxy phenyl group by which it is different from each other, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, or an aralkyl radical is expressed, and A may be permuted by a hydrogen atom or the alkyl group, the cycloalkyl radical, the aryl group, or the aralkyl radical, or a dihydroxy naphthyl group is expressed with [general formula (1).] The stability fire retardancy synthetic-resin constituent characterized by using that whose organic-acid compound content is 1.0% or less as this organic **** compound to contain in the stability fire retardancy synthetic-resin constituent which comes out and contains the organic **** compound shown.

[Claim 3] The stability fire retardancy synthetic-resin constituent according to claim 1 or 2 whose organic **** compound shown by the general formula (1) is what is shown with a structure expression (1-1) thru/or a structure expression (1-3).

[Formula 3]



(1-1)

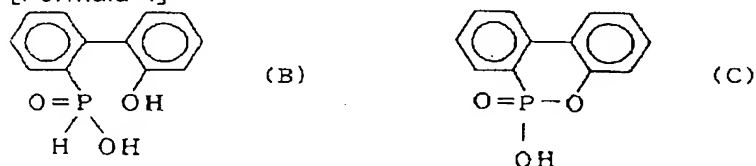
(1-2)

(1-3)

[Claim 4] The synthetic resin containing the organic **** compound shown by the general formula (1) An epoxy resin, Polyolefin resin, polycarbonate resin, polystyrene resin, acrylonitrile butadiene styrene copolymer, Acrylonitrile styrene copolymerization resin, polyamide resin, polyarylate resin, Polyacrylate resin, polysulfone resin, polyethylene terephthalate resin, The stability fire retardancy synthetic-resin constituent according to claim 1 to 3 which are polybutyrene terephthalate resin, polyphenyl-ether resin, screw-maleimide-triazine resin, or those alloy resin.

[Claim 5] The stability fire retardancy synthetic-resin constituent according to claim 1 to 4 whose organic-acid compound to contain is at least one sort chosen from the 9-hydroxy-10-hydroxyphenyl phosphonic acid of following-type (B) o-2'-hydroxy-biphenyl-hydrogen-phosphinic acid and the following type (C).

[Formula 4]



[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a stability fire retardancy synthetic-resin constituent, especially this invention has low organic-acid compound content, and relates to the stability fire retardancy synthetic-resin constituent containing the organic **** compound which has specific structure.

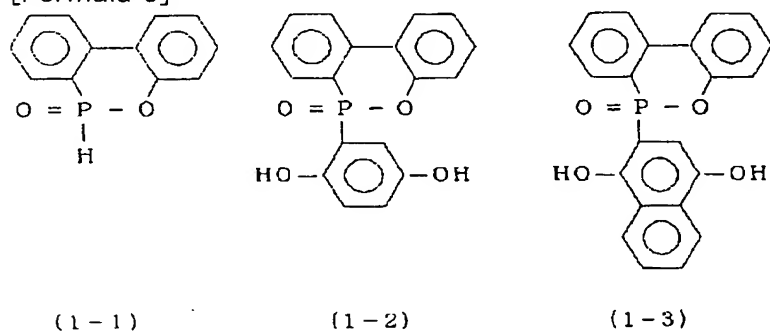
[0002]

[Description of the Prior Art] As for synthetic resin, importance is attached also to the good demand of as opposed to [although it is widely used as physical, the cast using chemical property, or a coating material and is appointed to a position of a trust] the stability and fire retardancy in the physical characteristic. Conventionally as a flameproofing agent of a synthetic-resin cast, the antimony trioxide etc. is used as concomitant use agents such as an organic Pori halogenation compound, for example, poly BUROMO bisphenol A, and poly BUROMO diphenyl ether. In such a case, in order to satisfy the fire retardancy, use of the flameproofing agent of a considerable amount is needed, and danger, such as generating of the hydrogen halide in case of a fire and generation of halogenation dibenzo dioxin (dibenzofuran), is not avoided with the problem on molding processing, the degradation problem of the physical characteristic of a cast, etc. For this reason, without using a halogen system flameproofing agent, the synthetic resin with which are satisfied of a fire-resistant demand is called for, and the proposal of an aluminum oxide and/or ammonium polyphosphate, use of *****, etc. is made. However, since these addition mold flameproofing agents have the comparatively abundant addition initial complement, it is hard to solve the problem which causes degradation of the physical characteristic of a cast like the above. Moreover, we are anxious about phosphine gas generating red phosphorus at the time of combustion.

[0003] Since it corresponds to such a trouble, the proposal which makes synthetic resin contain a structure expression (1-1) thru/or (1-3) the organic **** compound shown is made (JP,49-351,A, JP,48-41009,B, JP,61-36870,B, JP,1-50712,B, JP,4-53874,B each number official report, etc.).

[0004]

[Formula 5]



[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, the compound (Following HCA is called) shown with a structure expression (1-1) carries out heating condensation of for example, o-phenylphenol and the 3 chlorination **** under existence of a zinc chloride catalyst -- making -- the inside of a sodium-hydroxide water solution -- hydrolyzing -- sulfuric-acid **** -- it filters, and a dehydration ring closure is carried out and it is obtained (JP,49-45397,B, JP,50-17979,B). the inside of these production processes -- if -- since there is a process exceeding 100 degrees C, to HCA obtained, the organic-acid compound of a considerable amount, for example, o-2'-hydroxy-biphenyl-hydrogen-phosphinic acid, and 9-hydroxy-10-hydroxyl-10-OKISA-9-phosphaphenanthrene-9-oxide generate. Although these organic-acids compound was about 2 - 3%, even when

it blended with synthetic resin as a stabilizer flame retarder, it became clear physical and that it had [of the cast obtained] effect which cannot be disregarded to chemical property. It is important when transparency, electrical characteristics, an adhesive property with other ingredients, etc. are especially required of synthetic resin.

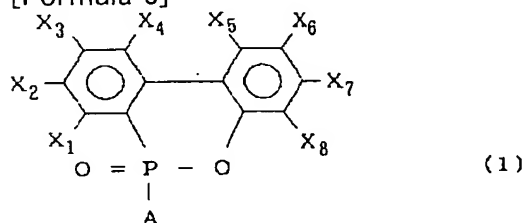
[0006] the purpose of this invention holds the physical chemical property with which it has a synthetic-resin cast especially an electrical part, and a cast for electronic equipment components, and should moreover be [a cast] satisfied of good stability fire retardancy, and is technical -- it is in offering the stability flame-retardant resin constituent which can be manufactured easily and cheap.

[0007]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is a general formula (1).

[0008]

[Formula 6]



[0009] That X1 thru/or X8 are the same, the dihydroxy phenyl group by which it is different from each other, a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, or an aralkyl radical is expressed, and A may be permuted by a hydrogen atom or the alkyl group, the cycloalkyl radical, the aryl group, or the aralkyl radical, or a dihydroxy naphthyl group is expressed with [general formula (1).] In the stability fire retardancy synthetic-resin constituent which comes out and contains the organic **** compound shown, the organic-acid compound content in this synthetic-resin constituent is the stability fire retardancy synthetic-resin constituent characterized by being 0.05% or less preferably 0.2% or less.

[0010] Moreover, it is the stability fire retardancy synthetic-resin constituent characterized by using that whose organic-acid compound content is 0.3% or less preferably 1.0% or less as this organic **** compound to contain for this invention in the stability fire retardancy synthetic-resin constituent containing the organic **** compound shown by the above-mentioned general formula (1).

[0011]

[Embodiment of the Invention] In the organic **** compound shown in a general formula (1) as a desirable example X1-X8 =H; X2 =X6 =X8 =CH3 ; X6 =t-butyl, alpha and alpha-dimethylbenzyl; X8 = cyclohexyl, phenyl (all of other Xi(s) are H); A = 1, 4-dihydroxy phenyl-2-IRU, 1, 4-dihydroxy-5-(t-butyl, cyclohexyl, or phenyl) phenyl-2-IRU. It is the compound shown by 1, 4-dihydroxy naphthyl-2-IRU, 1, and 4-dihydroxy naphthyl-6-methyl-2-IRU etc., and especially a desirable thing is a compound shown with the above-mentioned structure expression (1-1) (Following HCA is called) thru/or a structure expression (1-3).

[0012] A structure expression (it is written as 1-2 and following P-HQ) or (it is written as 1-3 and following P-NQ) the compound shown makes the compound of a structure expression (1-1), and the 1, 4-benzoquinone or 1,4-naphthoquinone of an equimolar ratio react in an inactive organic solvent, and is obtained (for example, JP,1-50712,B).

[0013] The following approach is illustrated as the manufacture approach of the organic **** compound shown with the structure expression (1-1) concerning this invention.

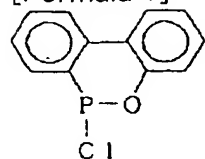
[0014] (i) After making the compound shown with the structure expression (a) which is made to carry out a pyrogenetic reaction to the bottom of existence of a biphenyl, 3 chlorination ****, and a catalyst, and is obtained hydrolyze in a sodium-hydroxide water solution, HCA-A of the quality level which carries out the heating dehydration ring closure of the compound of a structure expression (b) which **** and deposits with a sulfuric acid at filtration, rinsing, and 130 degrees C, and is shown in the after-mentioned table 1 is obtained (refer to JP,49-45397,B, JP,50-17979,B, and each official report).

[0015] (ii) Lower the temperature of the process to which the above-mentioned heating dehydration ring closure of the sludge obtained by ****(ing) above (i) is carried out after filtration and rinsing to 120 degrees C from 130 degrees C, it is made to react, and HCA-B of the quality level shown in the after-mentioned table 1 is obtained

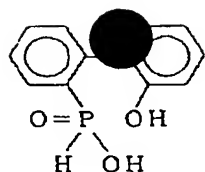
[0016] Moreover, after the above-mentioned filtration and rinsing, air is intercepted, under nitrogen-gas-atmosphere mind, a heating dehydration ring closure is carried out and HCA-C of the quality level shown in the after-mentioned table 1 is obtained.

[0017]

[Formula 7]



(a)



(b)

[0018] the after-mentioned table 1 -- setting -- P-HQ-A -- HCA-A and P-HQ-B -- P-HQ-C carries out the pyrogenetic reaction of HCA-C for HCA-B to the 1, 4-benzoquinone in an inactive organic solvent (for example ethylcellosolve) as a raw material, respectively, and it is obtained (refer to JP,1-50712,B).

[0019] although the addition to which the stability fire retardancy of the synthetic resin concerning this invention is satisfied is suitably chosen by the class of synthetic resin, the grant objective characteristic, etc. -- the case of for example, transparency resin -- a resin 100 section (the same weight section and the following) per organ **** compound -- 0.5 thru/or the atomic content which is 1 thru/or 20 section extent preferably, and does not get among a fire-resistant epoxy resin constituent the 25 sections -- 0.5 -- or they are 1 thru/or about 10% preferably 15% (below the same% of the weight).

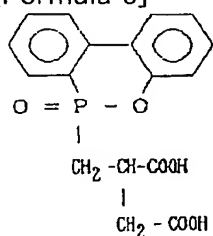
[0020] As transparency resin, polyolefin resin, such as an epoxy resin and polypropylene, Polystyrene resin, acrylonitrile butadiene styrene copolymer, Acrylonitrile styrene copolymerization resin, a methacrylic acid and styrene copolymerization resin, Methacrylic resin, styrene butadiene copolymerization resin, polycarbonate resin, Polyamide resin, polyarylate resin, polyacrylate resin, polysulfone resin, Poly allyl compound sulfone resin, polyether sulphone resin, polyetherimide resin, Polyimide resin, polyethylene terephthalate resin, polybutyrene terephthalate resin, polyphenyl-ether resin, screw-maleimide-triazine resin, polyester carbonate resin, or those alloy resin is illustrated.

[0021] independent [in a well-known epoxy resin like tetraglycidyl ether compounds, such as diglycidyl ether compounds, such as bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, a phenol novolak, and an orthochromatic cresol novolak, diamino diphenylmethane, and diaminodiphenyl sulfone,] as an epoxy resin -- or it can be mixed and used. Moreover, as a curing agent, things usually used, such as an organic-acid anhydride, a polyamine system compound, and a phenol system compound, are illustrated.

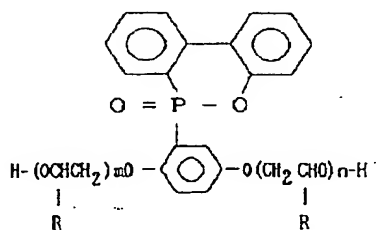
[0022] The organic **** compound concerning this invention is of course and the compound (2), for example, a structure expression, guided, its anhydride, or a general formula (3), when it is the compound itself shown by the general formula (1).

[0023]

[Formula 8]



(2)



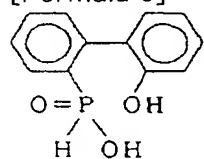
(3)

[0024] R expresses a hydrogen atom or a methyl group with [general formula (3), and m and n express one or more integers with it.] It comes out and is the same also in the use to the synthetic resin of the compound shown.

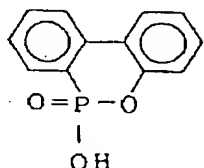
[0025] The organic-acid compound concerning this invention is the 9-hydroxy-10-hydroxymethyl-10-oxa-9-phosphaphenanthrene-9-oxide of following-type (B) o-2'-hydroxy-biphenyl-hydrogen-phosphinic acid and the following formula (C) etc.

[0026]

[Formula 9]



(B)



(C)

[0027]

[Example] Next, the example of this invention is explained.

[0028] The quality of used HCA and P-HQ is as being shown in Table 1.

[0029] The amount of the organic-acid compound in an organic **** compound dissolved this organic **** compound in ethanol, and measured it with the liquid column chromatography. The Measuring condition of liquid chromatography filled up the 4.6mm phix25cm column with silica gel, and separated it through the eluate (a hexane / ethanol / acetic acid / ammonium acetate = 750/250/10 / 5 weight sections) by 1.0 ml/min.

[0030] The peak of an organic-acid compound (C) is in retention time amount 10.0min., and the peak of HCA as an organic-acid compound (B) is in retention time amount 14.0min.

[0031] Identification of an organic-acid compound (C) isolated the peak of an organic-acid compound (C) preparatively with the preparative isolation liquid column chromatography, and was performed by infrared analysis, H-NMR, and melting point measurement. The quantum of the organic-acid compound (C) was carried out by the calibration curve, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0032] About analysis of HCA and an organic-acid compound (B), in liquid chromatography, each peak lapped an identification and a quantum were not made. Therefore, DSC measurement of the sample for calibration-curve creation to which the amount addition of each of the organic-acid compound (B) was beforehand carried out to 5% to HCA was carried out under nitrogen-gas-atmosphere mind, the calibration curve is created from the peak by dehydration of an organic-acid compound (B), the content of an organic-acid compound (B) was measured using this calibration curve from both the components isolated preparatively with the preparative isolation liquid column chromatography, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0033]

[Table 1]

表 1

一般式 (1) の 化合物種別	純度 (%)	有機酸化合物 (%)		無機元素含有率 (ppm)			
		B	C	Zn	Na	Cl	SO ₄
HCA							
HCA-A	98.3	0.4	1.3	10	150	124	<1
HCA-B	99.2	0.1	0.5	8	135	118	<1
HCA-C	99.7	0.1	0.2	7	120	105	<1
P-HQ							
P-HQ-A	98.1	0.5	1.4				
P-HQ-B	99.4	0.2	0.4				
P-HQ-C	99.7	0.1	0.2				

[0034] The HCA10 section, the dilauryl thiodipropionate 0.5 section, and the bisphenol system anti-oxidant 0.5 section were mixed in the example 1 and [example 1 of comparison] acrylonitrile-butadiene-styrene-copolymer (ABS plastics) (Cyclocac GS: Ube sycon company) 100 section, the pellet was created using the Banbury mixer and the roll mill, the test piece was created for this with the screw type injection molding machine, and total light transmission was measured according to the approach of ASTM-D -1003. The result is shown in Table 2.

[0035]

[Table 2]

表 2

	添加HCA種別	全光線透過率 (%)	樹脂組成物中の 有機酸化合物 (%)	
			B	C
実施例 1-1	HCA-B	90.3	<0.01	0.03
実施例 1-2	HCA-C	93.6	<0.01	<0.01
比較例 1	HCA-A	82.3	0.11	0.15

[0036] The example 2 and [example 2 of comparison] polyethylene-terephthalate-resin (Teijin TR1400BH:, Ltd.) 100 section, the HCA15 section, and the anti-oxidant (IRUGA NOx: Ciba-Geigy) 0.1 section were mixed, the test piece was created like the example 1, and total light transmission was measured. The result is shown in Table 3.

[0037]

[Table 3]

表 3

	添加HCA種別	全光線透過率 (%)	樹脂組成物中の 有機酸化合物 (%)	
			B	C
実施例 2-1	HCA-B	92.3	0.02	0.08
実施例 2-2	HCA-C	95.0	0.01	<0.01
比較例 2	HCA-A	83.7	0.05	0.20

[0038] You carry out mixed fusion of the example 3 and [example 3 of comparison] epoxy resin (weight per epoxy equivalent: 190, Epicoat 828:shell petroleum company) 100 section, the P-HQ30 section, and the tetramethyl ammonium chloride 0.1 section, made it react at 120 degrees C for 5 hours, this was made to harden 4 and 4'-diamino diphenylmethane at 20 ***** and 150 degrees C for 5 hours, the test piece was created, and total light transmission and a dielectric constant (JISK6911) were measured similarly. The result is shown in Table 4.

[0039]

[Table 4]

表 4

	添加P-HQ種別	全光線透過率 (%)	誘電率	樹脂組成物中の 有機酸化合物 (%)	
				B	C
実施例 3-1	P-HQ-B	90.5	3.7	0.03	0.14
実施例 3-2	P-HQ-C	93.7	2.1	0.02	0.05
比較例 3	P-HQ-A	84.3	6.2	0.11	0.35

[0040]

[Effect of the Invention] as mentioned above, the thing for which the organic-acid compound content in this organic ***** compound made to contain uses 1.0% or less of thing in the stability fire retardancy combination Naruki fat constituent containing the organic ***** compound shown by the general formula (1) -- especially, it becomes physical and the thing excellent in chemical property, especially the transparency and the electrical property of a cast of the synthetic-resin cast obtained by regulating so that the organic-acid compound content in this synthetic-resin constituent may become 0.2% or less.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69313

(P2002-69313A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

4 H 0 2 8

C 0 7 F 9/6574

C 0 7 F 9/6574

A 4 H 0 5 0

C 0 8 K 5/5313

C 0 8 K 5/5313

4 J 0 0 2

C 0 9 K 21/12

C 0 9 K 21/12

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願2000-265770 (P2000-265770)

(71) 出願人 000144290

株式会社三光開発科学研究所

大阪府茨木市五日市 1 丁目10番24号

(22) 出願日

平成12年9月1日 (2000.9.1)

(72) 発明者 池本 憲一

大阪府茨木市五日市 1 丁目10番24号 三光

株式会社工場製品事業部研究所内

(72) 発明者 高口 昌之

大阪府茨木市五日市 1 丁目10番24号 三光

株式会社工場製品事業部研究所内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

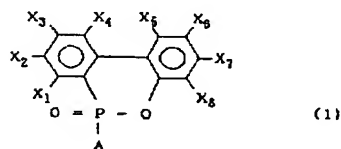
(54) 【発明の名称】 安定性難燃性合成樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 安定性難燃性、透明性、電気的特性に優れた成型品が得られる安定性難燃性合成樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 (1)

【化10】

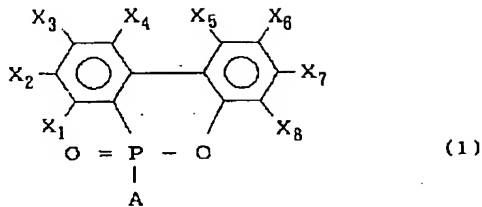


[X₁ ~ X₉ は H、アルキル基等を表わし、A は H、ジヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシナフチル基等を表わす。] で示される有機りん化合物を含有する合成樹脂組成物において、該組成物中の有機酸化合物含有率が 0.2% 以下である安定性難燃性合成樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

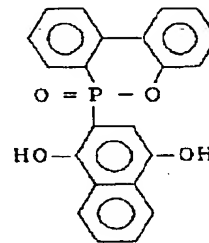
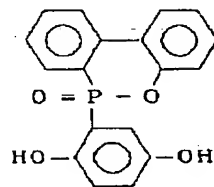
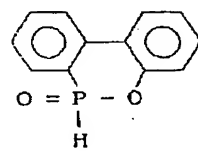
【化1】



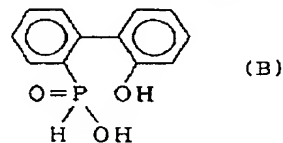
【一般式(1)で、X₁、ないしX₈は同一又は相異なって水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わし、Aは水素原子又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基で置換されていてもよいジヒドロキシフェニル基或いはジヒドロキシナフチル基を表わす。】で示される有機りん化合物を含有する安定性難燃性合成樹脂組成物において、該合成樹脂組成物中の有機酸化合物含有率が0.2%以下であることを特徴とする、安定性難燃性合成樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(1)

【化2】



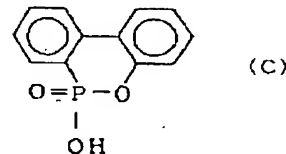
【請求項4】 一般式(1)で示される有機りん化合物を含有する合成樹脂がエポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニルエーテル樹脂、ビス-マレイミド-トリアジン樹脂又はそれらのアロイ樹脂である、請求項1ないし3のいずれかに記載の安定性



※性難燃性合成樹脂組成物。

【請求項5】 含有される有機酸化合物が、下記式(B)のo-2'-ヒドロキシ-ビフェニル-ハイドロジェン-ホスフィン酸、下記式(C)の9-ヒドロキシ-10-ヒドロ-10-オキサー-9-ホスファフェナンスレン-9-オキシドから選ばれる少なくとも1種である、請求項1ないし4のいずれかに記載の安定性難燃性合成樹脂組成物。

【化4】



【発明の詳細な説明】

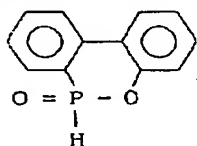
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は安定性難燃性合成

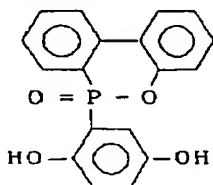
樹脂組成物に関し、特に、有機酸化合物含有率が低く、特定の構造を有する有機りん化合物を含有する安定性難燃性合成樹脂組成物に関する。

【0002】

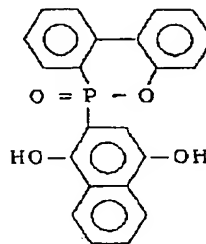
【従来の技術】合成樹脂はその良好な物理的、化学的性質を利用した成型品やコーティング材として広く使用され、重用されているが、その物理的特性とともにその安定性、難燃性に対する要求も重要視される。従来、合成樹脂成型品の難燃化剤としては、有機ポリハロゲン化合物例えばポリブロモビスフェノールA、ポリブロモジフェニルエーテル等及び併用剤として三酸化アンチモン等を使用している。このような場合にはその難燃性を満足させるためには相当量の難燃化剤の使用を必要とし、かつ成型加工上の問題、成型品の物理的特性の劣化問題等とともに、火災時のハロゲン化水素の発生やハロゲン化ジベンゾダイオキシン（ジベンゾフラン）の生成等の危険性が避けられない。このためハロゲン系難燃化剤を使用することなく、難燃性の要求を満足する合成樹脂が*



(1-1)



(1-2)



(1-3)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、構造式(1-1)で示される化合物（以下HCAと称する）

は、例えば α -フェニルフェノールと三塩化りんを塩化亜鉛触媒の存在下に加熱縮合せしめ、水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解し、硫酸酸析、濾過、脱水閉環して得られる（特公昭49-45397号、特公昭50-17979号公報）。これらの製造工程中では100℃を越える工程があるため、得られるHCAには相当量の有機酸化合物、例えば α -2'-ヒドロキシ-ビフェニル-10-ヒドロ-10-オキサー-9-ホスファフェナンスレン-9-オキシドが生成する。これら有機酸化合物は2～3%程度であるが、合成樹脂に安定剤難燃剤として配合した場合でも、得られる成型品の物理的、化学的

特性に無視しえない影響を与えることが判明した。特に、合成樹脂が透明性、電気的特性、他材料との接着性等を要求される場合には重要である。

【0006】

本発明の目的は、合成樹脂成型品特に電気部品、電子機器部品用成型品を、良好な安定性難燃性を有し、しかも満足すべき物理的・化学的性質を保持し、技術的容易にかつ低廉に製造できる安定性難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、一般式

* 求められており、酸化アルミニウム及び／又はポリりん酸アンモニウムや赤りんの使用等の提案がなされている。しかしながら、これらの添加型難燃化剤は、添加必要量が比較的多量のため前記と同様成型品の物理的特性の劣化を来す問題は解決し難い。また赤りんは燃焼時にホスフィンガスの発生することが懸念されている。

【0003】このような問題点に対応するため、合成樹脂に構造式(1-1)ないし(1-3)で示される有機りん化合物を含有せしめる提案がなされている（特開昭49-351、特公昭48-41009、特公昭61-36870、特公平1-50712、特公平4-53874各号公報等）。

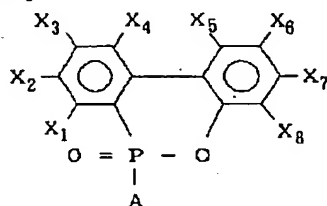
【0004】

【化5】

(1)

【0008】

【化6】



(1)

【0009】〔一般式(1)で、 X_1 、ないし X_8 は同一又は相異なって水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表わし、Aは水素原子又はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基で置換されていてもよいジヒドロキシフェニル基或いはジヒドロキシナフチル基を表わす。〕で示される有機りん化合物を含有する安定性難燃性合成樹脂組成物において、該合成樹脂組成物中の有機酸化合物含有率が0.2%以下、好ましくは0.05%以下であることを特徴とする、安定性難燃性合成樹脂組成物である。

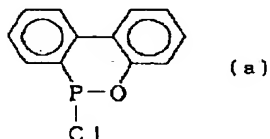
【0010】また、本発明は、上記一般式(1)で示される有機りん化合物を含有する安定性難燃性合成樹脂組成物において、含有される該有機りん化合物として、有機酸化合物含有率が1.0%以下、好ましくは0.3%以下であるものを使用することを特徴とする、安定性難

燃性合成樹脂組成物である。

【0011】

【発明の実施の形態】一般式(1)に示される有機りん化合物において、好ましい例としては、 $X_1 \sim X_4 = H$; $X_5 = X_6 = X_7 = CH_3$; $X_8 = t\text{-ブチル}$ 、 α 、 α -ジメチルベンジル; $X_9 = \text{シクロヘキシル}$ 、フェニル(いずれもその他の X_i はHである); $A = 1$ 、4-ジヒドロキシフェニル-2-イル、1, 4-ジヒドロキシ-5-(t -ブチル、シクロヘキシル又はフェニル)フェニル-2-イル、1, 4-ジヒドロキシナフチル-2-イル、1, 4-ジヒドロキシナフチル-6-メチル-2-イル等で示される化合物であり、特に好ましいものは、上記構造式(1-1)(以下HCAと称する)ないし構造式(1-3)で示される化合物である。

【0012】構造式(1-2、以下P-HQと略記する)又は(1-3、以下P-NQと略記する)で示される化合物は、構造式(1-1)の化合物と、等モル比の1, 4-ベンゾキノン又は1, 4-ナフトキノンとを不活性有機溶媒中で反応せしめて得られる(例えば特公平1-50712号公報)。



【0018】後記表1において、P-HQ-AはHCA-Aを、そしてP-HQ-BはHCA-Bを、P-HQ-CはHCA-Cを、それぞれ原料として不活性有機溶媒(例えばエチルセロソルブ)中で、1, 4-ベンゾキノンと加熱反応せしめて得られる(特公平1-50712号公報参照)。

【0019】本発明に係わる合成樹脂の安定性難燃性を満足させる添加量は、合成樹脂の種類、付与目的特性等によって適宜選択されるが、例えば透明性樹脂の場合は樹脂100部(重量部、以下同じ)当り有機りん化合物を0.5ないし25部、好ましくは1ないし20部程度であり、難燃性エポキシ樹脂組成物中のりん原子含有率は0.5ないし15%(重量%、以下同じ)、好ましくは1ないし10%程度である。

【0020】透明性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、メタクリル酸・スチレン共重合樹脂、メタクリル樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリ

*【0013】本発明に係わる構造式(1-1)で示される有機りん化合物の製造方法としては、次の方法が例示される。

【0014】(i) ビフェニルと三塩化りんと触媒の存在下に加熱反応させて得られる構造式(a)で示される化合物を、水酸化ナトリウム水溶液中で加水分解せしめた後、硫酸で酸析して析出する構造式(b)の化合物を、濾過、水洗、130℃で加熱脱水閉環せしめて後記表1に示される品質水準のHCA-Aが得られる(特公昭49-45397号、特公昭50-17979号、各公報参照)。

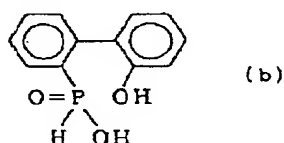
【0015】(ii) 前記(i)で酸析して得られる析出物を濾過、水洗後、上記加熱脱水閉環せしめる工程の温度を130℃から120℃に下げて反応せしめて、後記表1に示される品質水準のHCA-Bが得られる。

【0016】又、上記濾過、水洗後、空気を遮断し窒素雰囲気下、加熱脱水閉環せしめて、後記表1に示される品質水準のHCA-Cが得られる。

【0017】

*20

【化7】



エーテルスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニルエーテル樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂又はそれらのアロイ樹脂等が例示される。

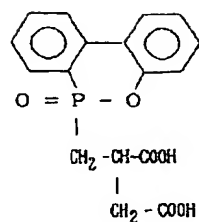
【0021】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック等のジグリシジルエーテル化合物、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のテトラグリシジル化合物のような公知のエポキシ樹脂を単独又は混合して使用することができる。また、硬化剤としては有機酸無水物、ポリアミン系化合物、フェノール系化合物等通常使用されるものが例示される。

【0022】本発明に係わる有機りん化合物は、一般式(1)で示される化合物そのものである場合は勿論、それから誘導される化合物例えば構造式(2)又はその無水物、或いは一般式(3)

【0023】

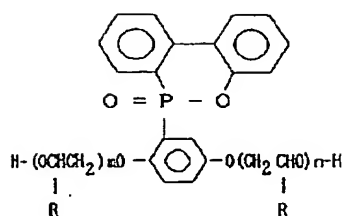
【化8】

7



(2)

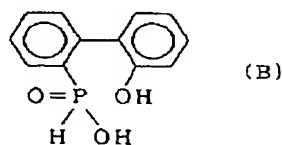
8



(3)

【0024】【一般式(3)で、Rは水素原子又はメチル基を表わし、m及びnは1以上の整数を表わす。】で示される化合物の合成樹脂への使用においても同様である。

【0025】本発明に係わる有機酸化合物は、下記式(B)のo-2'-ヒドロキシ-ビフェニル-ハイドロ*

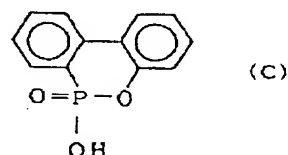


(B)

*ジェン-ホスフィン酸、下記式(C)の9-ヒドロキシ-10-ヒドロ-10-オキサー-9-ホスファフェナンスレン-9-オキド等である。

【0026】

【化9】



(C)

【0027】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

【0028】使用したHCA及びP-HQの品質は表1に示す通りである。

【0029】有機りん化合物中の有機酸化合物の量は、該有機りん化合物をエタノールに溶解し液体カラムクロマトグラフィーによって測定した。液体クロマトグラフィーの測定条件は、シリカゲルを4.6mmφ×25cmのカラムに充填し、溶離液(ヘキサン/エタノール/酢酸/酢酸アンモニウム=750/250/10/5重量部)を1.0ml/min.で通して分離した。

【0030】リテンション時間10.0min.に有機酸化合物(C)のピークが、リテンション時間14.0min.にHCA及び有機酸化合物(B)のピークがある。

【0031】有機酸化合物(C)の同定は、分取液体カ*

※ラムクロマトグラフィーで有機酸化合物(C)のピークを分取し、赤外分析、H-NMR、融点測定で行った。有機酸化合物(C)は検量線で定量し、表1に示す結果を得た。

【0032】HCA及び有機酸化合物(B)の分析については、液体クロマトグラフィーではそれぞれのピークが重なり同定、定量ができなかった。そのため、あらかじめHCAに対し有機酸化合物(B)を5%までの各量添加した検量線作成用サンプルを窒素雰囲気下でDSC測定し、有機酸化合物(B)の脱水によるピークより検量線を作成しておき、分取液体カラムクロマトグラフィーで分取した両成分からこの検量線を使って、有機酸化合物(B)の含有率を測定し、表1に示す結果を得た。

【0033】

【表1】

表1

一般式(1)の 化合物別種別	純度(%)	有機酸化合物(%)		無機元素含有率(ppm)			
		B	C	Zn	Na	Cl	SO ₄
HCA							
HCA-A	98.3	0.4	1.3	10	150	124	<1
HCA-B	99.2	0.1	0.5	8	135	118	<1
HCA-C	99.7	0.1	0.2	7	120	105	<1
P-HQ							
P-HQ-A	98.1	0.5	1.4				
P-HQ-B	99.4	0.2	0.4				
P-HQ-C	99.7	0.1	0.2				

【0034】【実施例1、比較例1】アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂（ABS樹脂）（サイコラックGS：宇部サイコン社）100部にHCA10部、ジラウリルチオジプロピオネート0.5部及びビスフェノール系酸化防止剤0.5部を混合して、バンパリーミキサー及びロールミルを使用してペレットを作成*

表2

	添加HCA種別	全光線透過率 (%)	樹脂組成物中の 有機酸化合物 (%)	
			B	C
実施例1-1	HCA-B	90.3	<0.01	0.03
実施例1-2	HCA-C	93.6	<0.01	<0.01
比較例1	HCA-A	82.3	0.11	0.15

【0036】【実施例2、比較例2】ポリエチレンテレフタレート樹脂（TR1400BH：帝人社）100部、HCA15部及び酸化防止剤（イルガノックス：チバ・ガイギー社）0.1部を混合し、実施例1と同様に※

表3

	添加HCA種別	全光線透過率 (%)	樹脂組成物中の 有機酸化合物 (%)	
			B	C
実施例2-1	HCA-B	92.3	0.02	0.08
実施例2-2	HCA-C	95.0	0.01	<0.01
比較例2	HCA-A	83.7	0.05	0.20

【0038】【実施例3、比較例3】エポキシ樹脂（エポキシ当量：190、エポコート828：シェル石油社）100部、P-HQ30部及びテトラメチルアンモニウムクロリド0.1部を混合溶解して、120℃で5時間反応せしめ、これに4,4'-ジアミノジフェニル★

表4

	添加P-HQ種別	全光線透過率 (%)	誘電率	樹脂組成物中の 有機酸化合物 (%)	
				B	C
実施例3-1	P-HQ-B	90.5	3.7	0.03	0.14
実施例3-2	P-HQ-C	93.7	2.1	0.02	0.05
比較例3	P-HQ-A	84.3	6.2	0.11	0.35

【0040】

【発明の効果】以上、一般式（1）で示される有機りん化合物を含有する安定性難燃性化合成樹脂組成物において、含有せしめる該有機りん化合物中の有機酸化合物含有率が1.0%以下のものを使用することにより、特に

＊し、これをスクリータイプ射出成型機で試験片を作成し、ASTM-D-1003の方法に従って、全光線透過率を測定した。その結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

※して試験片を作成し、全光線透過率を測定した。その結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

★メタンを20部加え、150℃で5時間硬化させ、試験片を作成し、同様に全光線透過率及び誘電率（JISK 6911）を測定した。その結果を表4に示す。

【0039】

【表4】

40 該合成樹脂組成物中の有機酸化合物含有率が0.2%以下となるように規制することにより、得られる合成樹脂成型品の物理的、化学的特性、特に成型品の透明性及び電気特性が優れたものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 住友 浩
大阪府茨木市五日市1丁目10番24号 三光
株式会社工場製品事業部研究所内

F ターム(参考) 4H028 AA35 AA42 AA44 BA06
4H050 AA03 AB80
4J002 AC081 BB121 BC031 BC061
BC071 BG021 BG061 BN151
CA001 CD051 CD061 CF061
CF071 CF161 CG001 CH071
CL001 CM041 CM051 CN031
EW136 FD136

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.